

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日  
Date of Application:

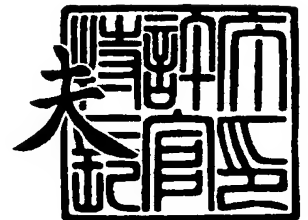
出願番号 特願2003-094546  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-094546]

出願人 大日本印刷株式会社  
Applicant(s):

2004年 2月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2004-3009369

【書類名】 特許願

【整理番号】 03-0443

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 9/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 川島 さやか

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 駒田 実

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 徳永 圭治

【特許出願人】

    【識別番号】 000002897

    【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

    【代表者】 北島 義俊

【代理人】

    【識別番号】 100101203

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山下 昭彦

    【電話番号】 03-5524-2323

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100104499**【弁理士】****【氏名又は名称】** 岸本 達人**【電話番号】** 03-5524-2323**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 131924**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0105701**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、前記基材上に形成された平坦化層と、前記平坦化層上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層とを有することを特徴とするガスバリア性基板。

【請求項 2】 前記平坦化層がカルドポリマーを有することを特徴とする請求項 1 に記載のガスバリア性基板。

【請求項 3】 基材と、前記基材上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層と、前記ガスバリア層上に形成され、かつカルドポリマーを有する平坦化層とを有することを特徴とするガスバリア性基板。

【請求項 4】 前記平坦化層上に前記ガスバリア層が積層されていることを特徴とする請求項 3 に記載のガスバリア性基板。

【請求項 5】 前記基材が、室温から 150℃までの範囲内における線膨張係数が 80 ppm 以下であり、かつ全光線透過率が 85% 以上である耐熱性を有する透明樹脂からなることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板。

【請求項 6】 前記基材が、表面に、室温から 150℃までの範囲内における線膨張係数が 80 ppm 以下であり、かつ全光線透過率が 85% 以上である耐熱性を有する透明樹脂層を有するものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板。

【請求項 7】 前記平坦化層の表面平均粗さが 3 nm 以下であり、最大高低差が 50 nm であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板。

【請求項 8】 前記ガスバリア層が、透明無機酸化膜、透明無機酸化窒化膜、透明無機窒化膜、もしくは透明金属膜からなる蒸着膜であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板。

【請求項 9】 前記ガスバリア性基板における酸素透過率が  $0.3 \text{ cc/m}^2/\text{day}$  以下であり、水蒸気透過率が  $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下であること

を特徴とする請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板。

【請求項 10】 前記ガスバリア性基板の表面平均粗さが 6 nm 以下であり、最大高低差が 60 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板。

【請求項 11】 前記基材における、前記ガスバリア層および前記平坦化層が形成された面と反対側の面に、前記基材にかかる応力を緩和する応力緩和層が形成されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板。

【請求項 12】 請求項 1 から請求項 11 までのいずれかの請求項に記載のガスバリア性基板上に透明電極層が形成されていることを特徴とするディスプレイ用基板。

【請求項 13】 請求項 12 に記載のディスプレイ用基板と、前記透明電極層上に形成された少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセント層と、前記有機エレクトロルミネッセント層上に形成された対向電極とを有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセント（以下、有機 EL と略す場合がある。）素子等のディスプレイ用基板等に用いることが可能な、ガスバリア性が高く、かつ平坦性を有するガスバリア性基板に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来より、例えば有機 EL ディスプレイ等のディスプレイ用素子の支持基板として、ガラス基板を用いたものが知られているが、ガラス基板は重くて硬く、そして割れやすいという欠点を有している。そこで近年、これらガラス基板の問題を解決するためにプラスチック基板が提案されている。

#### 【0003】

しかしながら、プラスチック基板は軽く、フレキシブルで割れにくい反面、ガラス基板と比較してガスバリア性が悪く、長時間ディスプレイ素子の性能を維持させることは困難であった。

#### 【0004】

また、ディスプレイ用素子の支持基板として、例えば、有機EL素子に用いられる場合には、有機EL素子の発光層は、水分や酸素に触れると発光劣化が生じることから、支持基板にも酸素や水に対するガスバリア性が必要とされており、また有機EL素子を形成する際には高温下でのプロセス工程を経る必要があるため、支持基板に耐熱性も要求される。また、支持基板が平坦性を有しない場合には、ピンホールや突起等によってガスバリア性に欠陥が生じたり、発光層等の有機EL層は薄膜であるため、ピンホールや突起等により有機EL層が均一に形成されず、有機ELディスプレイにダークスポットが発生すると考えられている。またディスプレイ自体が長時間に渡り設置されて使用される場合には、支持基板に電位や温度上昇に安定であることが求められる。これは、支持基板が電位や温度上昇に不安定である場合には、ディスプレイの発光や光の変調が起こるという問題が生じるからである。このようなことから、プラスチック基板に、上述したような性質を付与する方法が求められていた。

#### 【0005】

そこで従来、樹脂基板にガスバリア性を付与するために次のような提案がある。例えば、特許文献1においては、高分子樹脂組成物からなる基材上に無機蒸着層を第1層として設け、次いで1種類以上のアルコキシドおよび／またはその加水分解物、または塩化錫のいずれかを含む水溶液、或いは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜を第2層として積層することにより、高いガスバリア性を発現している。

#### 【0006】

また、特許文献2においては、高分子樹脂組成物からなる基材上に無機蒸着層を第1層として設け、次いで1種類以上のアルコキシド或いはその加水分解物と、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバ

リア性被膜を第2層として積層することにより、高いガスバリア性を発現している。

【0007】

また、特許文献3においては、脂環式炭化水素骨格ビス（メタ）アクリレート、メルカプト化合物、単官能（メタ）アクリレートを含有する成分を含有することにより耐熱性や機械的強度、特に耐衝撃性に優れた基材に、 $\text{SiO}_2$ からなる無機蒸着層を設けることによりガスバリア性を発現している。

【0008】

しかしながら、特許文献1、特許文献2においては用途が食品、医薬品等の包装分野に限られており、ガスバリア性も水蒸気透過率（以下、WVTRともいう。）が $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度、酸素透過率（以下、OTRともいう。）が $0.3 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 程度であり、不十分であった。また特許文献3においては、ディスプレイ分野、特に液晶表示パネルに用途分野を有するものであり、基材上に $\text{SiO}_2$ からなる無機蒸着層を設けることによりガスバリア性を発現しているが、その酸素透過率が $1 \text{ cc}$ にとどまり、例えば有機EL素子の発光層等の劣化を防ぐ防湿性としては十分とはいえないといえる。

【0009】

また、表面の平坦性に関しては上記各特許文献のいずれにおいても検討されていない。

【0010】

さらに、近年、ガラス基板を薄膜化して用いた場合であっても、有機ELディスプレイの高精細化に伴い、ガスの透過率の向上が求められている。

【0011】

【特許文献1】

特開平7-164591号公報

【特許文献2】

特開平7-268115号公報

【特許文献3】

特開平11-222508号公報

**【0012】****【発明が解決しようとする課題】**

そこで、ガスバリア性が高く、また上記ガスバリア層に凹凸やピンホール等がなく、平坦性の良好なガスバリア性基板を提供することが望まれている。

**【0013】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、基材と、上記基材上に形成された平坦化層と、上記平坦化層上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層とを有することを特徴とするガスバリア性基板を提供する。

**【0014】**

本発明によれば、ガスバリア層が上記平坦化層上の平坦化された表面に形成されることから、ガスバリア層を緻密で凹凸やピンホール等のない、ガスバリア性の高い層とすることができる。また、上記ガスバリア層と透明基材との間に平坦化層が形成されていることから、透明基材とガスバリア層との密着性を高くすることができ、ガスバリア性の高いガスバリア性基板とすることができるのである。これにより、本発明のガスバリア性基板を、例えばディスプレイ用基板等に用いて、ダークスポット等のない高品質なディスプレイを形成することが可能となるのである。

**【0015】**

本発明においては、基材と、上記基材上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層と、上記ガスバリア層上に形成され、かつカルドポリマーを有する平坦化層とを有することを特徴とするガスバリア性基板を提供する。

**【0016】**

本発明によれば、上記平坦化層はガスバリア層との密着性が高く、ガスバリア層が有するピンホールの充填等することができることから、ガスバリア性の高いガスバリア性基板とすることができるのである。また、ガスバリア性基板表面に上記平坦化層が形成されていることから、平坦な表面を有するガスバリア性基板とすることができ、例えば有機EL素子等の様々な用途に用いることが可能なガスバリア性基板とすることができるのである。



## 【0017】

上記発明においては、上記平坦化層上に上記ガスバリア層が積層されていることが好ましい。これにより、ガスバリア性基板のガスバリア性をさらに高いものとすることができるからである。

## 【0018】

また、本発明においては、上記基材が、室温から150℃までの範囲内における線膨張係数が80ppm以下であり、かつ全光線透過率が85%以上である耐熱性を有する透明樹脂からなるものであってもよい。これにより、本発明のガスバリア性基板が耐熱性を有するものとすることができ、例えば有機EL素子等の耐熱性が要求されるディスプレイ用基板等、様々な用途に用いることが可能となるからである。

## 【0019】

また本発明においては、上記基材が、表面に、室温から150℃までの範囲内における線膨張係数が80ppm以下であり、かつ全光線透過率が85%以上である耐熱性を有する透明樹脂層を有するものであってもよい。上記透明樹脂層によって、上記基材を耐熱性を有するものとすることができることから、本発明のガスバリア性基板を様々な用途に用いることが可能となるからである。

## 【0020】

また、上記のいずれの発明においても、上記平坦化層の表面平均粗さが3nm以下であり、最大高低差が50nmであることが好ましい。これにより、平坦性が高く、平坦化層上に形成される上記ガスバリア層や、本発明のガスバリア性基板上に形成される層等に、凹凸やピンホール等のない高品質なガスバリア性基板とすることができるからである。

## 【0021】

また、本発明においては、上記ガスバリア層が、透明無機酸化膜、透明無機酸化窒化膜、透明無機窒化膜、もしくは透明金属膜からなる蒸着膜であることが好ましい。これにより、ガスバリア層のガスバリア性を高いものとすることができるからである。

## 【0022】

さらに、本発明においては、上記ガスバリア性基板における酸素透過率が $0.3 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下であり、水蒸気透過率が $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。本発明のガスバリア性基板の酸素透過率および水蒸気透過率が、上記範囲内であることにより、酸素や水蒸気等に弱い部材を有する、例えば有機EL素子の支持基板等に用いることが可能となるからである。

#### 【0023】

また、本発明においては、上記ガスバリア性基板の表面平均粗さが $6 \text{ nm}$ 以下であり、最大高低差が $60 \text{ nm}$ 以下であることが好ましい。このようにガスバリア性基板の表面が平坦性を有することにより、例えば有機EL素子のディスプレイ用基板等、様々な用途に用いることが可能となるからである。

#### 【0024】

さらに、上記発明においては、上記基材における、上記ガスバリア層および上記平坦化層が形成された面と反対側の面に、上記基材にかかる応力を緩和する応力緩和層が形成されていてもよい。これにより、上記ガスバリア層や平坦化層が形成された際に発生する応力を低減させることができ、ガスバリア性基板にそりが発生することを防止することができるからである。

#### 【0025】

また、本発明においては、上述したいずれかのガスバリア性基板上に透明電極層が形成されていることを特徴とするディスプレイ用基板を提供する。

#### 【0026】

本発明によれば、上記ガスバリア性基板を用いることにより、ガスバリア性および平坦性が高いディスプレイ用基板とすることができ、様々な用途に用いることが可能なものとすることができる。

#### 【0027】

また、本発明は、上記ディスプレイ用基板と、上記透明電極層上に形成された少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセント層と、上記有機エレクトロルミネッセント層上に形成された対向電極とを有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子を提供する。

#### 【0028】

本発明によれば、上記ディスプレイ用基板を用いることにより、経時で酸素や水蒸気等の影響を受けることなく、またダークスポット等もない有機EL素子とすることができるのである。

#### 【0029】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、例えばディスプレイ用基板等に用いることが可能な、ガスバリア性および平坦性の高いガスバリア性基板と、そのガスバリア性基板を用いたディスプレイ用基板および有機EL素子とに関するものである。

#### 【0030】

以下、それぞれについてわけて説明する。

#### 【0031】

##### A. ガスバリア性基板

まず、本発明のガスバリア性基板について説明する。

#### 【0032】

本発明のガスバリア性基板には、2つの実施態様がある。まず、第1実施態様としては、基材と、上記基材上に形成された平坦化層と、上記平坦化層上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層とを有することを特徴とするものであり、第2実施態様としては、基材と、上記基材上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層と、上記ガスバリア層上に形成され、かつカルドポリマーを有する平坦化層とを有することを特徴とするものである。

#### 【0033】

本発明によれば、どちらの態様においても、上記平坦化層を有することにより、ガスバリア性の高いガスバリア性基板とすることができ、また、本発明のガスバリア性基板の表面が平坦性を有するものとすることができるのである。

#### 【0034】

以下、上記の各態様についてそれぞれ説明する。

#### 【0035】

##### 1. 第1実施態様

まず、本発明のガスバリア性基板における第1実施態様について説明する。本

発明のガスバリア性基板における第1実施態様は、基材と、上記基材上に形成された平坦化層と、上記平坦化層上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層とを有することを特徴とするものである。

#### 【0036】

本実施態様のガスバリア性基板は、例えば図1に示すように、基材1と、その基材1上に形成された平坦化層2と、その平坦化層2上に形成されたガスバリア層3とを有するものである。

#### 【0037】

本実施態様においては、上記平坦化層上にガスバリア層が形成されることから、上記ガスバリア層が、基材の凹凸や突起の影響を受けることなく、緻密かつ平坦なガスバリア層を形成することができるのである。これにより、ガスバリア層のガスバリア性を高いものとすることができ、また本実施態様のガスバリア性基板が、例えばディスプレイ用基板に用いられた際にも、ガスバリア層のピンホールによって形成されるダークスポット等のない高品質なものとするのできるものである。

#### 【0038】

またさらに、ガスバリア性基板表面の平坦性が高く、ガスバリア性基板上に、例えば有機EL素子の発光層等の薄膜を形成した場合であっても、均一に層を形成することができることから、様々な用途に用いることが可能なガスバリア性基板とすることができるのである。

#### 【0039】

以下、本実施態様のガスバリア性基板の各構成についてわけて説明する。

#### 【0040】

##### a. 平坦化層

まず、本実施態様のガスバリア性基板に用いられる平坦化層について説明する。本実施態様のガスバリア性基板に用いられる平坦化層は、後述する基材とガスバリア層との間に形成される層であり、かつ平坦性を有する層である。

#### 【0041】

本実施態様に用いられる平坦化層の平坦性としては、表面平均粗さ(Ra)が

3 nm以下、特に1 nm以下であることが好ましく、また最大高低差（P-V）が50 nm以下、特に10 nm以下であることが好ましい。表面粗さおよび上記最大高低差が、上記範囲内であることにより、後述するガスバリア層を上記平坦化層上に形成した場合に、緻密かつ平坦に形成することが可能となるからである。

#### 【0042】

ここで、上記表面粗さおよび最大高低差は、スキャン範囲20  $\mu$ m、スキャン速度90 sec/frameの条件下で、原子間顕微鏡（Nanopics：商品名、セイコーインスツルメンツ社製）を用いて測定した値である。

#### 【0043】

本実施態様においては、上述したような平坦性を有する層であれば、平坦化層の材料等は特に限定されるものではないが、本実施態様においては、有機物を用いることが好ましい。これにより、上記のような平坦性を有する層を形成することが容易であり、また後述する基材およびガスバリア層との密着性が良好な平坦化層とすることができるからである。

#### 【0044】

また、本実施態様に用いられる平坦化層は、上記の中でもカルドポリマーを有するものであることが好ましい。これにより、平坦化層とガスバリア層との密着性をより良好なものとすることができ、ガスバリア性がより緻密に形成されることから、ガスバリア層のガスバリア性を高いものとすることができるからである。

#### 【0045】

このようなカルドポリマーとしては、例えば、フルオレン骨格を有するビスフェノール化合物とエピクロヒドリンとから誘導されるエポキシ樹脂、あるいはこのエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とから誘導されるエポキシ（メタ）アクリレート、更にはこのエポキシ（メタ）アクリレートと酸無水物から誘導されるエポキシ（メタ）アクリレート酸付加物等を挙げることができる。

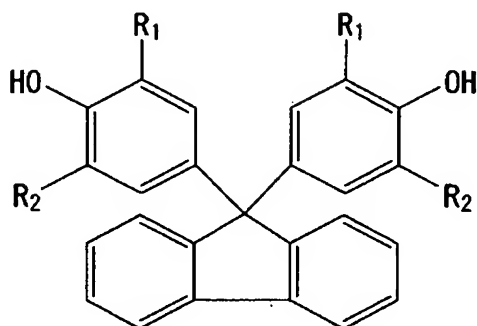
#### 【0046】

ここで、本実施態様に用いられるカルドポリマーは、下記一般式（1）で示さ

れるビスフェノール化合物から誘導されるフルオレン骨格を有する樹脂を含有することが好ましい。

【0047】

【化1】



【0048】

(R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、またはハロゲン原子であり、互いに同じであってもよく、異なるものであってもよい。)

このような一般式 (1) で示されるビスフェノール化合物としては、具体的には、例えば、9,9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル) フルオレン、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル) フルオレン等を挙げることができ、これらはその 1 種のみを単独で用いることができるほか、2 種以上を併用することもできる。

【0049】

本実施態様において、上記カルドポリマーは、エポキシ基を 1 分子中に 2 つ以上もつエポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸とを反応させて得たエポキシ (メタ) アクリレート樹脂と多塩基酸無水物から誘導されるエポキシ (メタ) アクリレート酸付加物であることが好ましい。

【0050】

このようなエポキシ（メタ）アクリレート酸付加物の形成に用いられるエポキシ樹脂として、具体的には、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルシラン、4, 4'-ビフェノール、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール等のビスフェノール類、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ナフトールまたはナフタレンジオールと、1, 4-ビスキシレノールとの縮合化合物等の多官能フェノール類や、これら芳香環水素の一部または全てがハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基に置換した多官能フェノール類をエピクロロヒドリンと反応させて得られた1分子中にエポキシ基を2つ以上有するものが挙げられる。このエポキシ樹脂をエポキシ樹脂と等当量のアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類を公知の手法により反応させることにより、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂とすることができ、さらに、このエポキシ（メタ）アクリレート樹脂を多塩基酸無水物と反応させることにより、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂と多塩基酸無水物との付加生成物とすることができるのである。

#### 【0051】

このような付加生成物の形成に用いられる多塩基酸無水物として、具体的には、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などの脂環式酸無水物類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリテート無水物、グリセロールトリメリテート無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などの芳香族酸無水物類、無水ヘット酸、テトラブロモ無水フタル酸などのハロゲン系酸無水物類等が挙げられる。また、上記エポキシ樹脂、アクリレート、酸無水物類は1種であっても、2種以上の混合物であってもよい。

#### 【0052】

このようにして得られるエポキシ（メタ）アクリレート酸付加物の中でも、本

実施態様においては、特開昭60-152091号公報、特開平6-1938号公報、特開平8-146311号公報に見られるように同一分子内にカルボキシル基と光重合可能な不飽和基とを有する重量平均分子量 1 0 0 0 以上の樹脂が平坦化層に含有されることが好ましい。具体的には、フルオレン骨格を持つエポキシアクリレートの酸付加体である新日鐵化学社製V259M、V301Mや日本化薬社製のクレゾールノボラック型エポキシアクリレートの酸付加体が挙げられる。

#### 【 0 0 5 3 】

なお、上記フルオレン骨格を持つエポキシアクリレートは、9,9-ビス（4-ヒドロキフェニル）フルオレンから得られるエポキシ樹脂とアクリル酸類とを反応させて得られるものが好適に用いられる。

#### 【 0 0 5 4 】

本実施態様において、平坦化層を形成する樹脂は、熱硬化型樹脂であってもよく、紫外線硬化型樹脂であってもよく、さらに熱紫外線硬化型樹脂であってもよい。ここで、上記樹脂が熱紫外線硬化型樹脂である場合には、軟化点を 4 5 ℃以上とすることができる点から、平均分子量が 3 0 0 0 以上であることが好ましい。

#### 【 0 0 5 5 】

上記平坦化層は、上述したよう平坦性を有するものであれば、その組成は特に限定されるものではないが、本実施態様においては、例えば上記カルドポリマーを有する樹脂と、多官能アクリレートモノマー、光重合開始剤または熱重合開始剤、エポキシ基を 1 分子中に 2 つ以上有するエポキシ樹脂と、必要に応じて各種添加剤とを混合して、上記色変換層上に塗布し、紫外線や熱等により硬化させることにより形成することができる。上記樹脂が紫外線硬化型樹脂である場合には、光重合開始剤が用いられ、また上記樹脂が熱硬化型樹脂である場合には、熱重合開始剤が用いられる。

#### 【 0 0 5 6 】

ここで、本実施態様に用いられる上記多官能アクリレートとして、具体的には、常圧において 1 0 0 ℃以上の沸点を有し、かつ、1 分子中に少なくとも 2 つのエチレン性不飽和基を有する付加重合性化合物であるものが挙げられる。このよ



うな材料としては、多価アルコールと  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸とを結合して得られるもの、例えばジエチレングリコール (メタ) アクリレート (ジアクリレート又はジメタアクリレートを意味する、以下同じ)、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、13-プロパンジオール (メタ) アクリレート、13-ブタンジオール (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート等の多官能アクリレートや相当の多官能メタクリレート、2,2-ビス (4-アクリロキシジエトキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-メタクリロキシポリエトキシフェニル) プロパンの混合物〔新中村化学 (株) 製商品名:BEP-500〕等や、グリシル基含有化合物にアクリル酸やメタクリル酸などの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られるもの、例えばトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、フルオレン環を有するジグリシジルエーテルのアクリル酸付加体〔新日鐵化学 (株) 製商品名:ASF400〕等や、不飽和アミド類、例えばメチレンビスアクリロアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド等や、ビニルエステル類、例えばジビニルサクシネート、ジビニルアジベート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,3-ジスルホネート等が挙げられる。

#### 【0057】

また、本実施態様に用いられる光重合開始剤としては、公知のものを単独に又は数種併用することができ、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン (市販品チバスペシャリティケミカルズ社製イルガキュア907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1 (市販品チバスペシャリティケミカルズ社製イルガキュア369)、ビス (2,4,6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシイ

ド（チバスペシャリティケミカルズ社製商品名CGI819）、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド（BASF製Lucirin TPO）、2,4-トリクロロメチル-（ピプロロニル）-6-トリアジン（市販品日本シーベルヘグナー社製商品名トリアジンPP）等が使用できる。

#### 【0058】

また、本実施態様に用いられる熱重合開始剤としては、加熱時にラジカルを発生し、上述したカルドポリマーを有する樹脂および多官能アクリレートモノマーの不飽和基を重合させて硬化膜を形成させることが可能であれば、公知のものをを用いることができるが、10時間半減期温度が80℃以上から硬化温度以下であることが好ましく、100℃以上から硬化温度であることがより好ましい。

#### 【0059】

また、さらに上記エポキシ基を1分子中に2つ以上有するエポキシ樹脂としては、加水分解性塩素分が1000ppm未満と少ないエポキシ化合物が好ましく、例えば、油化シェル（株）製テトラメチルジフェニル型エポキシ樹脂YX4000、日本化薬（株）製EOCNシリーズ（EOCN1020, 4400, 102S, 103S, 104Sなど）のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、東都化成（株）製液状3官能エポキシ樹脂ZX-1542、エポキシ化合物中の2級ヒドロキシル基にグリシジル基を導入した多官能エポキシ化合物等が挙げられる。このようなエポキシ樹脂は、加熱等によりエポキシ基が、上述したカルドポリマーを含有する樹脂成分中のカルボキシル基と反応し、上記カルドポリマーを含有する樹脂および多官能アクリレートの不飽和基に加えて架橋構造を形成するものである。

#### 【0060】

また、本実施態様においては、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の各種添加剤や、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒等を用いることができる。

#### 【0061】

また、上記平坦化層の材料の塗布は、スピンコーティング法、スプレー法、ブ

レードコーティング法、ディップ法、ローラーコーター機、ランドコーター機等によるウェットコーティング法を用いることができる。

#### 【0062】

また、材料として、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメトキシシラン、オクタテトラメチルシラン、シクロペンタシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-オキサシクロペンタン、[2-(3-シクロヘキセニル)エチル]トリエトキシシラン、[2-(3-シクロヘキセニル)エチル]トリメトキシシラン、(シクロヘキセニロキシ)トリメチルシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、(3-シクロペンタジエニルプロピル)トリエトキシシラン、シクロペンタジエニルトリメチルシラン、シクロペンタメチレンジメチルシラン、(シクロペンテニロキシ)トリメチルシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロテトラメチルジメチルシラン、シクロトリメチレンジメチルシラン等を用いた場合には、蒸着法等のドライコーティング法により形成することも可能である。

#### 【0063】

本実施態様においては、上記平坦化層の膜厚は、 $0.005\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。この際、上記平坦化層がウェットコーティング法により形成される場合には、 $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、ドライコーティング法により形成される場合には、 $0.005\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。これにより、ガスバリア層との密着性を良好なものとするのが可能となるからである。

#### 【0064】

##### b. ガスバリア層

次に、本実施態様のガスバリア性基板に用いられるガスバリア層について説明する。

#### 【0065】

本実施態様のガスバリア性基板に用いられるガスバリア層は、上記平坦化層上

に形成され、かつガスバリア性を有する蒸着膜からなる層である。

#### 【0066】

本実施態様に用いられるガスバリア層は、蒸着法により形成されたものであれば、その材料は特に限定されるものではないが、透明無機酸化膜、透明無機酸化窒化膜、透明無機窒化膜、または金属膜のいずれか1種または2種以上を組み合わせたものであることが好ましい。

#### 【0067】

上記材料の中でも、透明無機酸化膜として、酸化ケイ素膜、酸化窒化ケイ素膜、酸化アルミニウム膜、酸化マグネシウム膜、酸化チタン膜、酸化スズ膜、酸化インジウム合金膜であることが好ましく、また透明無機窒化膜としては、窒化ケイ素膜、窒化アルミニウム膜、窒化チタン膜であることが好ましい。また、透明金属膜としては、アルミニウム膜、銀膜、錫膜、クロム膜、ニッケル膜、チタン膜であることが好ましい。また、上記の中でも、特に上述した平坦化層との密着性が良好であるという面から、酸化ケイ素膜、または酸化窒化ケイ素膜であることが特に好ましい。

#### 【0068】

また、本実施態様においては、ガスバリア性を向上させるために、上記の蒸着膜を複数層積層してもよく、その組み合わせは同種、異種を問わない。

#### 【0069】

本実施態様における上記ガスバリア層の形成は、蒸着法により行なわれるものであれば、特に限定されるものではなく、無機酸化物、無機窒化物、無機酸化窒化物または金属等を加熱して基材上に蒸着させる真空蒸着法、無機酸化物、無機窒化物、無機酸化窒化物、または金属を原料として用い、酸素ガスを導入することにより酸化させて、基材上に蒸着させる酸化反応蒸着法、無機酸化物、無機窒化物、無機酸化窒化物、または金属をターゲット原料として用い、アルゴンガス、酸素ガスを導入して、スパッタリングすることにより基材に蒸着させるスパッタリング法、無機酸化物、無機窒化物、無機酸化窒化物、または金属にプラズマガンで発生させたプラズマビームにより加熱させて、基材上に蒸着させるイオンプレーティング法、また酸化ケイ素の蒸着膜を成膜させる場合は、有機ケイ素化

合物を原料とするプラズマCVD法等が挙げられる。

#### 【0070】

本実施態様においては、上述したように、ガスバリア層が酸化ケイ素膜または酸化窒化ケイ素膜であることが好ましく、このような酸化ケイ素の薄膜としては、有機ケイ素化合物を原料として、低温プラズマ化学気相成長法を用いて形成した蒸着膜を使用することができる。この有機ケイ素化合物として、具体的には、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。本実施態様においては、上記のような有機ケイ素化合物の中でも、テトラメトキシシラン (TMOS)、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) を用いることが、取り扱い性や蒸着膜の特性などから特に好ましい。

#### 【0071】

ここで、本実施態様においては、上述したようなガスバリア層の膜厚は、その材料により適宜選択されるものであるが、通常5 nm～5000 nmの範囲内であることが好ましく、中でも5 nm～500 nmの範囲内であることが好ましい。また、特に上記酸化アルミニウム膜、または酸化ケイ素膜の場合には、10 nm～300 nmの範囲内であることが好ましい。上記の膜厚の範囲よりも薄いと、水蒸気や酸素等に対するガスバリア性の低下が見られるからである。また、上記膜厚の範囲よりも厚い場合には、例えば本実施態様のガスバリア性基板を加工する際に、クラック等が入る可能性があり、これにより水蒸気、酸素ガス等に対するガスバリア性の劣化が見られるからである。

#### 【0072】

##### c. 基材

次に、本実施態様のガスバリア性基板に用いられる基材について説明する。本実施態様に用いられる基材は、基材上に上述した平坦化層が形成可能であれば、特に限定されるものではないが、本発明においては、可視光に対して透明である

透明基材であることが好ましい。これにより、本実施態様のガスバリア性基板を、例えばディスプレイ用基板等に用いることも可能となるからである。本実施態様において、このような透明基材として、例えばガラス板や、有機材料で形成されたフィルム状やシート状のもの等を用いることができる。

#### 【0073】

本実施態様における透明基材としてガラス板が用いられる場合には、可視光に対して透過性の高いものであれば、特に限定されるものではなく、例えば未加工のガラス板であってもよく、また加工されたガラス板等であってもよい。このようなガラス板として、アルカリガラスおよび無アルカリガラスのどちらも使用可能であるが、本実施態様のガスバリア性基板において、不純物が問題とされる場合には、例えば、パイレックス（登録商標）ガラス等の無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、加工されたガラス板の種類は、本実施態様のガスバリア性基板の用途に応じて適宜選択されるものであり、例えば透明ガラス基板に塗布加工をしたものや、段差加工を施したもの等が挙げられる。

#### 【0074】

このようなガラス板の膜厚は $30\mu\text{m}$ ～ $2\text{mm}$ の範囲内であることが好ましく、中でもフレキシブル基板として使用する場合には、 $30\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、リジッドな基板として使用する場合には $60\mu\text{m}$ ～ $2\text{mm}$ の範囲内であることが好ましい。

#### 【0075】

また、本実施態様における透明基材として用いられる有機材料としては、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、結晶化ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、UV硬化型メタクリル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。

#### 【0076】

ここで、本実施態様においては、ガスバリア性基板が、例えば有機EL素子等に用いられる場合には、耐熱性を有することが好ましく、このような耐熱性を有

する有機材料としては、例えばシクロアルキル骨格を有した極性高分子が挙げられる。具体的には、シクロアルキル骨格を有したアクリレート化合物もしくはメタアクリレート化合物およびその誘導体等を挙げることができる。中でも、上述した特開平11-222508号公報に示されるようなシクロアルキル骨格を有した(メタ)アクリレート化合物(本実施態様において、アクリレート化合物もしくはメタアクリレート化合物を意味する。)およびその誘導体を含む樹脂組成のものを挙げることができる。

#### 【0077】

またこの際、耐熱性を有する有機材料においては、室温から150℃の範囲内において、線膨張係数が80ppm以下であり、かつ全光線透過率が85%以上であることが好ましい。上記線膨張係数が上記値を超えると、高温で基板寸法が安定せず、熱膨張および収縮に伴い、バリア性能が劣化する不都合や、あるいは、熱工程に耐えられないという不具合が生じやすくなるからである。

#### 【0078】

ここで本実施態様における線膨張係数とは、幅5mm、長さ20mmのサンプルを用い、長さ方向に一定荷重(2g)をかけ、25~200℃までの温度範囲を昇温速度で5℃/分で測定される寸法変動量をいうこととする。また、上記全光線透過率は、スガ試験株式会社製全光線透過率装置(COLOUR S&M COMPUTER MODEL SM-C:型番)を用いて測定した値である。

#### 【0079】

本実施態様の透明基材の耐熱性は、130℃以上、中でも200℃以上、特に250℃以上を実現することが好ましい。

#### 【0080】

また、本実施態様の基材は、上述した有機材料と、例えば、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、アセタール系樹脂、セル

ロース系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂等と2種以上併せて用いることができる。

#### 【0081】

本実施態様において、複数層を積層して基材を形成する方法には、例えば上記の各種の樹脂の1種ないしはそれ以上を使用し、押し出し法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法、その他の製膜化法を用いて、上記の各種の樹脂を単独で製膜化する方法、あるいは、2種類以上の各種の樹脂を使用して、多層共押し出し製膜化する方法、さらには2種類以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、各層の樹脂のフィルムないしシートを製造し、更に加えて、延伸を要する場合には、例えばテンター方式、あるいはチューブラー方式等を利用して、1軸ないし2軸方向に延伸してなる各種の樹脂のフィルム、ないしシートを使用することができる。また上記の各種樹脂のフィルム、ないしシートを貼り合わせて使用することもできる。

#### 【0082】

また、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、その成膜化に際して例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で種々のプラスチック配合剤や、添加剤を添加することができ、その添加量としては微量から数10%まで、目的に応じて任意に添加できる。上記において、一般的な添加剤としては、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料等を使用することができる。また改良用樹脂等も使用できる。

#### 【0083】

本実施態様においては、上記のような有機材料を用いて基材とする場合には、 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $50 \sim 400\mu\text{m}$ の範囲内、特に $100 \sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。上記範囲内より厚い場合は、本実施態様のガスバリア性基板を加工する際に耐衝撃性が劣ることや、巻き取り時に巻き取りが困難となり、水蒸気や酸素等のガスバリア性の劣化が見られること等があるからである。また、上記範囲内より薄い場合には、機械適性が悪く、水蒸



気や酸素等に対するガスバリア性の低下が見られるからである。

#### 【0084】

また、本実施態様においては、上述した耐熱性を有しない材料を基材として用いる場合や、ガラス板を用いる場合等には、その基材上に、耐熱性を有する透明樹脂層を形成することが好ましい。このような耐熱性を有する透明樹脂層としては、室温から150℃までの範囲内における線膨張係数が80ppm以下であり、かつ全光線透過率が85%以上であることが好ましく、これにより、基材に耐熱性を付与することが可能となるからである。

#### 【0085】

このような透明樹脂層としては、上述した耐熱性を有する有機材料であるシクロアルキル骨格を有した極性高分子であることが好ましい。このような材料として、具体的には、極性を有する（メタ）アクリレート化合物またはその誘導体であることが好ましく、例えば、（メタ）アクリル酸メチル単独重合体または、（メタ）アクリル酸メチルと他の共重合可能なビニル基を持つ単量体の混合物を重合して得られる共重合体が挙げられる（本実施態様において（メタ）アクリルとは、アクリルまたはメタアクリルを意味する。）。上記（メタ）アクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート等のアクリル酸エステル類、エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、スチレン等のビニル化合物、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド等のマレイミド化合物等が挙げられる。

#### 【0086】

本実施態様において、上記透明樹脂層は、上記樹脂と、必要に応じて重合開始剤や多官能アクリレートモノマー等の添加剤と混合し、上記透明基材またはガラス基板に塗布後、紫外線照射により硬化させて形成することができる。

## 【0087】

このような透明樹脂層の膜厚は、 $5\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましく、上述した基材の膜厚を1とした場合に、透明樹脂層の膜厚が $0.00001 \sim 1$ の範囲内であることが好ましい。

## 【0088】

## d. ガスバリア性基板

次に、本実施態様のガスバリア性基板について説明する。本実施態様のガスバリア性基板は、上述した基材と、その基材上に形成された平坦化層と、その平坦化層上に形成されたガスバリア層とを有するものであれば、特に限定されるものではない。

## 【0089】

本実施態様においては、上記ガスバリア性基板における酸素透過率が $0.3\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、中でも $0.1\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましく、水蒸気透過率が $0.1\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、中でも $0.05\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、であることが好ましい。本発明のガスバリア性基板の酸素透過率および水蒸気透過率が、上記範囲内であることにより、ガスバリア性の高いものとすることができ、酸素や水蒸気等に弱い部材を有する、例えば有機EL素子等の支持基板等に用いることも可能とすることができるからである。

## 【0090】

ここで、上記酸素透過率は、測定温度 $23^\circ\text{C}$ 、湿度 $90\%\text{ Rh}$ の条件下で、酸素ガス透過率測定装置（MOCON社製、OX-TRAN 2/20：商品名）を用いて測定した値であり、上記水蒸気透過率は、測定温度 $37.8^\circ\text{C}$ 、湿度 $100\%\text{ Rh}$ の条件下で、水蒸気透過率測定装置（MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31：商品名）を用いて測定した値である。

## 【0091】

また、本発明においては、上記ガスバリア性基板の表面平均粗さが $6\text{ nm}$ 以下、中でも $3\text{ nm}$ 以下であり、最大高低差が $60\text{ nm}$ 以下、中でも $30\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。これにより、本発明のガスバリア性基板上に形成される層に凹凸やピンホール等が形成されることを防止することができ、例えば有機EL

素子のディスプレイ用基板等、様々な用途に用いることが可能となるからである。

#### 【0092】

また、本実施態様においては、上述したガスバリア層上にさらに平坦化層およびガスバリア層が、この順で複数層積層されているものであってもよい。本実施態様においては、上記透明基材上に平坦化層およびガスバリア層がこの順で2層から4層の範囲内積層されたものであることが好ましく、中でも2層、すなわち平坦化層上にガスバリア層が積層されたものが最も好ましい。なお、本実施態様のガスバリア性基板の表面に特に平坦性が必要とされる場合には、上記平坦化層が最表面に形成されることが好ましい。

#### 【0093】

また、本実施態様のガスバリア性基板においては、上述した基材の、平坦化層が形成された面と反対側の面に、応力緩和層が形成されていることが好ましい。これにより、上述した基材上に平坦化層やガスバリア層を形成した際に発生する応力を緩和することができ、ガスバリア性基板にそりが発生することを抑えることができるからである。

#### 【0094】

このような応力緩和層としては、応力を緩和することが可能な層であれば、特に限定されるものではないが、本実施態様においては、ガスバリア層と同様の層を形成することが好ましい。これにより、ガスバリア性基板の反対面にガスバリア性を付与することができるため、さらにガスバリア性の高いガスバリア性基板とすることができるからである。また、この際応力緩和層は1層に限定されず、例えば上述したガスバリア層と平坦化層とを積層したもの等であってもよい。

#### 【0095】

### 2. 第2実施態様

次に、本発明のガスバリア性基板における第2実施態様について説明する。本発明のガスバリア性基板における第2実施態様は、基材と、上記基材上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層と、上記ガスバリア層上に形成され、かつカルドポリマーを有する平坦化層とを有することを特徴とするものである。

**【0096】**

本実施態様のガスバリア性基板は、例えば図2に示すように、基材1と、その基材1上に形成されたガスバリア層3と、そのガスバリア層3上に形成された平坦化層2とを有するものである。

**【0097】**

本実施態様によれば、上記平坦化層に用いられるカルドポリマーはガスバリア層との密着性が高く、ガスバリア層が有するピンホールの充填等することができることから、ガスバリア性の高いガスバリア性基板とすることができるのである。また、ガスバリア性基板表面に上記平坦化層が形成されていることから、平坦な表面を有しており、例えば有機EL素子の有機EL層等を形成した場合にも、均一な層とすることが可能であることから、様々な用途に用いることが可能なガスバリア性基板とすることができるのである。

**【0098】**

以下、本実施態様のガスバリア性基板の各構成について説明する。なお、本実施態様に用いられるガスバリア層および基材等については、上述した第1実施態様で説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

**【0099】****a. 平坦化層**

まず、本実施態様に用いられる平坦化層について説明する。本実施態様に用いられる平坦化層は、上記ガスバリア層上に形成される層であり、かつカルドポリマーを有する層である。本実施態様に用いられるカルドポリマーは、通常上記ガスバリア層に用いられる材料と、密着性が良好である。これにより、上記ガスバリア層上に形成した際に、ガスバリア層と密着し、またガスバリア層が有する微細なピンホール等を埋めることができることから、ガスバリア性の高いガスバリア性基板を形成することが可能となるのである。

**【0100】**

ここで、本実施態様に用いられるカルドポリマーを有する平坦化層については、上述した第1実施態様の平坦化層の項で説明したものと同様であるので、ここでの詳しい説明は省略する。

**【0101】****b. ガスバリア性基板**

次に、本実施態様のガスバリア性基板について説明する。

**【0102】**

本実施態様におけるガスバリア性基板は、上述した基材と、その基材上に形成されたガスバリア層と、そのガスバリア層上に形成された平坦化層とを有するものであれば、特に限定されるものではないが、本実施態様においては、上記平坦化層上に上記ガスバリア層がさらに積層されているものであることが好ましい。これにより、本実施態様のガスバリア性基板のガスバリア性を高いものとすることができるからである。また、必要に応じてガスバリア層または平坦化層がさらに積層されているものであってもよく、特にガスバリア性基板の表面に平坦性が必要とされる場合には、ガスバリア性基板の最表面に平坦化層が形成されていることが好ましい。

**【0103】**

また、本実施態様のガスバリア性基板においては、上記第1実施態様と同様に応力緩和層等が形成されたものであってもよい。

**【0104】**

ここで、本実施態様のガスバリア性基板の水蒸気透過率や酸素透過率、表面粗さ、最大高低差等については、上述した第1実施態様で説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

**【0105】****B. ディスプレイ用基板**

次に、本発明のディスプレイ用基板について説明する。本発明のディスプレイ用基板は、上述したガスバリア性基板上に透明電極層が形成されたものである。

**【0106】**

本発明によれば、上述したガスバリア性基板を用いることから、ガスバリア性が高く、平坦性の高いディスプレイ用基板とすることができ、電極の劣化や断線等の少ない高品質なディスプレイ用基板とすることができるのである。

**【0107】**

本発明に用いられる透明電極層としては、可視光に対して透明な電極層であれば、陽極であっても陰極であってもよく、本発明のディスプレイ用基板の用途に応じて適宜選択されるものである。

#### 【0108】

このような陽極として、具体的には、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）等が好適に用いられる。また、これらの透明電極層は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等のPVD法等により形成することができる。

#### 【0109】

ここで、本発明に用いられる透明電極層の膜厚は50nm～500nm位の範囲が好ましい。また上記の透明電極層の膜厚よりも薄いと、導電性の低下が見られ、更に上記よりも透明電極層の膜厚が厚い場合には、後加工の工程が進むにつれ、導電膜のクラックなどにより導電性の劣化が見られるので好ましくないからである。

#### 【0110】

##### C. 有機EL素子

次に、本発明の有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、上記ディスプレイ用基板の、上記透明電極層上に形成された有機EL層と、その有機EL層上に形成された対向電極とを有するものであれば、特に層構成等は限定されるものではなく、有機EL素子の用途等に応じて適宜選択されるものである。

#### 【0111】

本発明によれば、上述した平坦性が高く、かつガスバリア性の高いガスバリア性基板を用いたディスプレイ用基板上に有機EL層等が形成されることから、有機EL層等を均一に形成することができ、また経時でも酸素や水蒸気等の影響を受けることのない高品質な有機EL素子とすることができるのである。

#### 【0112】

本発明の有機EL素子は、上述したディスプレイ用基板上に形成された透明電極層と、その透明電極層と反対の電極を有し、かつ対向するように形成された対

向電極との間に有機EL層が形成されたものである。ここで、本発明でいう有機EL層とは、通常有機EL素子に用いられるものを用いることが可能であり、少なくとも発光層を含む1層もしくは複数層の有機層から形成されるものである。すなわち、有機EL層とは、少なくとも発光層を含む層であり、その層構成が有機層1層以上の層をいう。通常、塗布による湿式法で有機EL層を形成する場合は、溶媒との関係で多数の層を積層することが困難であることから、1層もしくは2層の有機層で形成される場合が多いが、有機材料を工夫したり、真空蒸着法を組み合わせたりすることにより、さらに多数層とすることも可能である。

#### 【0113】

発光層以外に有機EL層内に形成される有機層としては、通常有機EL層に用いられる層を用いることが可能であり、例えば正孔注入層や電子注入層といった電荷注入層を挙げることができる。さらに、その他の有機層としては、発光層に正孔を輸送する正孔輸送層、発光層に電子を輸送する電子輸送層といった電荷輸送層を挙げることができるが、通常これらは上記電荷注入層に電荷輸送の機能を付与することにより、電荷注入層と一体化されて形成される場合が多い。その他、EL層内に形成される有機層としては、キャリアブロック層のような正孔あるいは電子の突き抜けを防止し、再結合効率を高めるための層等を挙げることができる。

#### 【0114】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0115】

##### 【実施例】

以下、本発明のガスバリア性基板について、実施例を挙げて具体的に説明する。

#### 【0116】

##### 〔実施例1〕

<基材／透明樹脂層／ガスバリア層／平坦化層からなるガスバリア性基板の製造>

シート状 ( $30\text{ cm} \times 21\text{ cm}$ ) のポリカーボネート樹脂の基材上に、スピンコーティング法にて (メタ) アクリル系樹脂 (含脂環式骨格ビス (メタ) アクリレート 94 重量部と含脂環式骨格モノ (メタ) アクリレート 6 重量部とからなる樹脂組成物) を  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 2 分間、ホットプレート上で乾燥させ、その後  $1\text{ J}/\text{cm}^2$  の露光量で UV を照射し、引き続き  $160^\circ\text{C}$  で 60 分間熱風乾燥して、透明樹脂層を形成した。この透明樹脂層が形成された基材は、線膨張係数が  $63\text{ ppm}$ 、全光線透過率が  $89\%$  であった。

#### 【0117】

前記工程で得られた基材をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100\text{ nm}$  になるまで成膜を行うことにより、基材上にガスバリア層を形成した。

#### 【0118】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1}\text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $20\text{ sccm}$

窒素ガス流量:  $9\text{ sccm}$

周波数:  $13.56\text{ MHz}$

電力:  $1.2\text{ kW}$

その後、上記ガスバリア層上に、スピンコーティング法にてカルドポリマーを主剤としたコーティング剤 (V-259-EH: 新日鐵化学社製) を  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$ 、2 分間、引き続き  $160^\circ\text{C}$ 、60 分間熱風乾燥し、平坦化層を形成した。

#### 【0119】

##### [実施例 2]

<基材／ガスバリア層 (イオンプレーティング法)／平坦化層からなるガスバリア性基板の製造>

基材として、シート状 ( $30\text{ cm} \times 21\text{ cm}$ ) の (メタ) アクリル系樹脂 (含



脂環式骨格ビス（メタ）アクリレート 94 重量部と含脂環式骨格モノ（メタ）アクリレート 6 重量部とからなる樹脂組成物）フィルム（線膨張係数 60 ppm、全光線透過率 86%）をイオンプレーティング装置のチャンバー内に配置した。昇華材料には酸化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が 100 nm になるまで成膜を行うことにより、基材上にガスバリア層を形成した。

#### 【0120】

成膜圧力：1.5 × 10<sup>-1</sup> Pa

アルゴンガス流量：12 sccm

窒素ガス流量：20 sccm

成膜電流値：100 A

上記工程で形成されたガスバリア層上に、スピンコーティング法にてフルオレンを主剤としたコーティング剤（V-259-EH：新日鐵化学社製）を 1.0 μm の膜厚で塗布し、120℃で2分間、引き続き160℃で60分間熱風乾燥することにより、平坦化層を形成した。

#### 【0121】

##### 〔実施例 3〕

< 基材／ガスバリア層（CVD法）／平坦化層からなるガスバリア性基板の製造 >

基材として、シート状（30 cm × 21 cm）の（メタ）アクリル系樹脂（含脂環式骨格ビス（メタ）アクリレート 94 重量部と含脂環式骨格モノ（メタ）アクリレート 6 重量部とからなる樹脂組成物）フィルム（線膨張係数 60 ppm、全光線透過率 86%）をプラズマ化学気相蒸着（CVD）装置内に配置した。原料としてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を用い、以下の成膜条件で、膜厚が 100 nm になるまで成膜することにより金属酸化物膜からなるガスバリア層を形成した。

#### 【0122】

成膜圧力：30 Pa

ヘキサメチルジシロキサンガス流量：4 sccm

酸素ガス流量：12 sccm

ヘリウムガス流量: 30 sccm

周波数: 90 kHz

電力: 150 W

上記工程で形成されたガスバリア層上に、スピンコーティング法にて、カルドポリマーを主剤としたコーティング剤（V-259-EH: 新日鐵化学社製）を  $1.0\ \mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で2分間、引き続き  $160^\circ\text{C}$  で60分間熱風乾燥することにより、平坦化層を形成した。

#### 【0123】

##### [実施例4]

＜基材／ガスバリア層（スパッタリング法）／平坦化層からなるガスバリア性基板の製造＞

基材として、シート状（ $30\text{ cm} \times 21\text{ cm}$ ）の（メタ）アクリル系樹脂（含脂環式骨格ビス（メタ）アクリレート94重量部と含脂環式骨格モノ（メタ）アクリレート6重量部とからなる樹脂組成物）フィルム（線膨張係数  $60\text{ ppm}$ 、全光線透過率86%）をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100\text{ nm}$  になるまで成膜を行うことにより、基材上にガスバリア層を形成した。

#### 【0124】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1}\text{ Pa}$

アルゴンガス流量: 20 sccm

窒素ガス流量: 9 sccm

周波数: 13.56 MHz

電力: 1.2 kW

上記工程で形成されたガスバリア層上に、スピンコーティング法にて、カルドポリマーを主剤としたコーティング剤（V-259-EH: 新日鐵化学社製）を  $1.0\ \mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で2分間、引き続き  $160^\circ\text{C}$  で60分間熱風乾燥することにより平坦化層を形成した。

##### [実施例5]

<基材／ガスバリア層／平坦化層／ガスバリア層からなるガスバリア性基板の製造>

前記実施例 4 にて得られたガスバリア性基板を、マグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が 100 nm になるまで成膜を行うことにより、さらにガスバリア層を形成した。

【0125】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量: 20 sccm

窒素ガス流量: 9 sccm

周波数: 13.56 MHz

電力: 1.2 kW

【実施例 6】

<基材／平坦化層／ガスバリア層からなるガスバリア性基板の製造>

基材として、シート状 (30 cm × 21 cm) の (メタ) アクリル系樹脂 (含脂環式骨格ビス (メタ) アクリレート 94 重量部と含脂環式骨格モノ (メタ) アクリレート 6 重量部とからなる樹脂組成物) フィルム (線膨張係数 60 ppm、全光線透過率 86%) をスピンのコーティング法にて、カルドポリマーを主剤としたコーティング剤 (V-259-EH: 新日鐵化学社製) を 1.0 μm の膜厚で塗布し、120℃で2分間、引き続き160℃で60分間熱風乾燥することにより平坦化層を形成した。上記の工程により平坦化層が形成された透明基板を、マグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が 100 nm になるまで成膜を行うことにより、平坦化層上にガスバリア層を形成した。

【0126】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量: 20 sccm

窒素ガス流量: 9 sccm

周波数: 13.56 MHz

電力: 1.2 kW

[実施例 7]

＜応力緩和層を成膜面と反対側に設けたガスバリア性基板の製造＞

基材として、成膜面と反対側（裏面）に応力緩和層として 100 nm の膜厚の酸化窒化珪素を設けたシート状（30 cm × 21 cm）の（メタ）アクリル系樹脂（含脂環式骨格ビス（メタ）アクリレート 94 重量部と含脂環式骨格モノ（メタ）アクリレート 6 重量部とからなる樹脂組成物）フィルム（線膨張係数 60 ppm、全光線透過率 86%）をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が 100 nm になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

【0127】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1}$  Pa

アルゴンガス流量: 20 sccm

窒素ガス流量: 9 sccm

周波数: 13.56 MHz

電力: 1.2 kW

次に、（メタ）アクリル系樹脂フィルム基材の成膜面側（表面）をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に準備した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が 100 nm になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

【0128】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1}$  Pa

アルゴンガス流量: 20 sccm

窒素ガス流量: 9 sccm

周波数: 13.56 MHz

電力: 1.2 kW

前記工程で形成された、成膜面側（表面）のガスバリア層上に、スピンコーティング法にて、カルドポリマーを主剤としたコーティング剤（V-259-EH

: 新日鐵化学社製) を  $1.0\ \mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で2分間、引き続き  $160^\circ\text{C}$  で60分間熱風乾燥し、平坦化層を形成した。

#### 【0129】

更に、平坦化層が形成された基材をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100\ \text{nm}$  になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

#### 【0130】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$

アルゴンガス流量:  $20\ \text{sccm}$

窒素ガス流量:  $9\ \text{sccm}$

周波数:  $13.56\ \text{MHz}$

電力:  $1.2\ \text{kW}$

#### [実施例 8]

#### <ディスプレイ用基板の製造>

基材として、シート状 ( $30\ \text{cm} \times 21\ \text{cm}$ ) の (メタ) アクリル系樹脂 (含脂環式骨格ビス (メタ) アクリレート 94 重量部と含脂環式骨格モノ (メタ) アクリレート 6 重量部とからなる樹脂組成物) フィルム (線膨張係数  $60\ \text{ppm}$ 、全光線透過率  $86\%$ ) をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100\ \text{nm}$  になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

#### 【0131】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$

アルゴンガス流量:  $20\ \text{sccm}$

窒素ガス流量:  $9\ \text{sccm}$

周波数:  $13.56\ \text{MHz}$

電力:  $1.2\ \text{kW}$

上記工程で形成されたガスバリア層上に、スピンコーティング法にて、カルドポリマーを主剤としたコーティング剤 (V-259-EH: 新日鐵化学社製) を

1.  $0\ \mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で2分間、引き続き $160^\circ\text{C}$ で60分間熱風乾燥することにより平坦化層を形成した。

【0132】

上記工程で得られたガスバリア性基板をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が $100\ \text{nm}$ になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

【0133】

成膜圧力： $2.5 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$

アルゴンガス流量： $20\ \text{sccm}$

窒素ガス流量： $9\ \text{sccm}$

周波数： $13.56\ \text{MHz}$

電力： $1.2\ \text{kW}$

上記工程で得られた積層物をイオンプレーティング装置のチャンバー内に配置した。昇華材料にはインジウム錫酸化物（ITO）を使用し、以下の成膜条件で、インジウム錫酸化物（ITO）の膜厚が $150\ \text{nm}$ になるまで成膜を行うことにより、透明電極層を形成した。

【0134】

成膜圧力： $1.5 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$

アルゴンガス流量： $18\ \text{sccm}$

酸素ガス流量： $28\ \text{sccm}$

成膜電流値： $60\ \text{A}$

〔実施例9〕

<有機EL素子の製造>

基材として、6インチのガラスをマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が $100\ \text{nm}$ になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

【0135】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $20 \text{ sccm}$

窒素ガス流量:  $9 \text{ sccm}$

周波数:  $13.56 \text{ MHz}$

電力:  $1.2 \text{ kW}$

上記工程で形成されたガスバリア層上に、スピンドコーティング法にて、カルドポリマー（V-259-EH:新日鐵化学社製）を  $1.0 \mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で2分間、引き続き  $160^\circ\text{C}$  で60分間熱風乾燥することにより平坦化層を形成した。

#### 【0136】

引き続き、前記工程で得られた平坦化層が形成された基板をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100 \text{ nm}$  になるまで成膜を行うことによりガスバリア層が形成されてなるガスバリア性基板を得た。

#### 【0137】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $20 \text{ sccm}$

窒素ガス流量:  $9 \text{ sccm}$

周波数:  $13.56 \text{ MHz}$

電力:  $1.2 \text{ kW}$

前記工程で得られたガスバリア性基板をイオンプレーティング装置のチャンバー内に配置した。昇華性材料にはインジウム錫酸化物（ITO）を使用し、次の成膜条件、

成膜圧力:  $1.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $18 \text{ sccm}$

酸素ガス流量:  $28 \text{ sccm}$

成膜電流値:  $60 \text{ A}$

でインジウム錫酸化物の膜厚が  $150 \text{ nm}$  になるまで成膜を行うことにより、透明電極層が形成されたディスプレイ用基板を得た。

## 【0138】

上記のようにして製造したディスプレイ用基板上に、透明電極層／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極の6層構成となる有機EL発光素子を次のようにして形成した。

## 【0139】

すなわち、前記工程で得られたインジウム亜鉛酸化物の透明電極層上に、レジスト剤「OFRP-800」（商品名、東京応化社製）を塗布した後、フォトリソグラフ法にてパターンニングを行い、幅0.094mm、間隙0.016mm、および膜厚100nmのストライプパターンを形成してなる透明電極層を得た。

## 【0140】

次いで、該透明電極層を有するディスプレイ用基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層を、真空を破らずに順次全面成膜した。成膜に際して、真空槽内圧を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。正孔注入層として、銅フタロシアニン（CuPc）を膜厚が100nmとなるように積層した。正孔輸送層として、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（ $\alpha$ -NPD）を膜厚が20nmとなるように積層した。有機発光層として、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル（DPVBi）を膜厚が30nmとなるように積層した。電子注入層として、アルミニウムキレート（トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体、Alq）を膜厚が20nmとなるように積層した。

## 【0141】

次に、真空を破ることなしに、陽極（透明電極層）のストライプパターンと直交する幅0.30mm、間隔0.03mmのパターンが得られるマスクを用いて、厚さ200nmのMg/Ag（質量比10/1）層からなる陰極を形成した。こうして得られた有機EL発光素子をグローブボックス内乾燥窒素雰囲気下（酸素および水分濃度ともに10ppm以下）において、前記実施例7で作製したガスバリア性基板とUV硬化接着剤を用いて封止して、カラー有機EL素子を得た。

## 【0142】



得られたカラー有機EL素子について100時間の連続駆動を行った後に、パネル内の単位面積あたりのダークスポット数を計測した。

#### 【0143】

##### [実施例10]

##### <有機EL素子の製造>

支持基板として、6インチのガラス上にスピンコーティング法にて(メタ)アクリル系樹脂[含脂環式骨格ビス(メタ)アクリレート94重量部と含脂環式骨格モノ(メタ)アクリレート6重量部とからなる樹脂組成物]を $1.0\mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、 $120^{\circ}\text{C}$ で2分間ホットプレート上で乾燥させ、その後 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の露光量でUVを照射し、引き続き $160^{\circ}\text{C}$ で60分間熱風乾燥して、支持基板とした。

#### 【0144】

前記工程で得られた支持基板をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が $100\text{nm}$ になるまで成膜を行うことによりガスバリア層を形成した。

#### 【0145】

成膜圧力： $2.5 \times 10^{-1}\text{Pa}$

アルゴンガス流量： $20\text{sccm}$

窒素ガス流量： $9\text{sccm}$

周波数： $13.56\text{MHz}$

電力： $1.2\text{kW}$

前記工程で形成されたガスバリア層上に、スピンコーティング法にて、カルドポリマー(V-259-EH:新日鐵化学社製)を $1.0\mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、 $120^{\circ}\text{C}$ で2分間、引き続き $160^{\circ}\text{C}$ で60分間熱風乾燥することにより平坦化層を形成した。

#### 【0146】

前記工程で得られた平坦化層を有する基板をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件

で、酸化窒化珪素の膜厚が100nmになるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

【0147】

成膜圧力： $2.5 \times 10^{-1}$  Pa

アルゴンガス流量：20 sccm

窒素ガス流量：9 sccm

周波数：13.56 MHz

電力：1.2 kW

その後、上記の基板をイオンプレーティング装置のチャンバー内に配置した。昇華材料にはインジウム錫酸化物（ITO）を使用し、以下の成膜条件で、インジウム錫酸化物（ITO）の膜厚が150nmになるまで成膜を行うことにより透明電極層を形成した。

【0148】

成膜圧力： $1.5 \times 10^{-1}$  Pa

アルゴンガス流量：18 sccm

酸素ガス流量：28 sccm

成膜電流値：60 A

上記のようにして製造した透明電極層を有する基板の上に、以下に示すようにして、さらに正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層、陰極の順に形成することにより、ガラスの支持基板上に、透明電極層／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極の6層構成となる有機EL発光素子を形成した。

【0149】

即ち、前記工程で得られたインジウム亜鉛酸化物の透明電極層上に、レジスト剤「OFRP-800」（商品名、東京応化社製）を塗布した後、フォトリソグラフィ法にてパターンニングを行い、幅0.094mm、間隙0.016mm、および膜厚100nmのストライプパターンを形成してなる透明電極層を得た。

【0150】

透明電極層を形成した基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層、正孔

輸送層、有機発光層、電子注入層を、真空を破らずに順次全面成膜した。成膜に際して、真空槽内圧を  $1 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した。正孔注入層として、銅フタロシアニン (CuPc) を膜厚が 100 nm となるように積層した。正孔輸送層として、4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル ( $\alpha$ -NPD) を膜厚が 20 nm となるように積層した。有機発光層として、4, 4'-ビス (2, 2'-ジフェニルビニル) ビフェニル (DPVBi) を膜厚が 30 nm となるように積層した。電子注入層として、アルミニウムキレート (トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体、Alq) を膜厚が 20 nm となるように積層した。

#### 【0151】

次に、真空を破ることなしに、陽極 (透明電極層) のストライプパターンと直交する幅 0.30 mm、間隔 0.03 mm のパターンが得られるマスクを用いて、厚さ 200 nm の Mg/Ag (質量比 10/1) 層からなる陰極を形成した。こうして得られた有機 EL 発光素子をグローブボックス内乾燥窒素雰囲気下 (酸素および水分濃度ともに 10 ppm 以下) において、実施例 7 で作製したガスバリア性基板と UV 硬化接着剤を用いて封止して、カラー有機 EL 素子を得た。

#### 【0152】

得られたカラー有機 EL 素子について 100 時間の連続駆動を行った後に、パネル内の単位面積あたりのダークスポット数を計測した。

#### 【0153】

##### [比較例 1]

<基材/透明樹脂層/ガスバリア層からなるガスバリア性基板の製造>

前記実施例 1 のガスバリア性基板の製造において、平坦化層の形成を行わない以外は全て前記実施例 1 と同様にして比較例 1 のガスバリア性基板とした。

#### 【0154】

##### [比較例 2]

<基材/透明樹脂層/ガスバリア層からなるガスバリア性基板の製造>

前記実施例 2 のガスバリア性基板の製造において、平坦化層の形成を行わない以外は全て前記実施例 2 と同様にして比較例 2 のガスバリア性基板とした。

## 【0155】

## [比較例 3]

＜基材／ガスバリア層（CVD法）からなるガスバリア性基板の製造＞

前記実施例 3 のガスバリア性基板の製造において、平坦化層の形成を行わない以外は全て前記実施例 3 と同様にして比較例 3 のガスバリア性基板とした。

## 【0156】

## [比較例 4]

＜基材／ガスバリア層（スパッタリング法）からなるガスバリア性基板の製造＞

前記実施例 4 のガスバリア性基板の製造において、平坦化層の形成を行わない以外は全て前記実施例 4 と同様にして比較例 4 のガスバリア性基板とした。

## 【0157】

## [比較例 5]

＜基材／ガスバリア層／ガスバリア層からなるガスバリア性基板の製造＞

前記実施例 5 のガスバリア性基板の製造において、平坦化層の形成を行わない以外は全て前記実施例 5 と同様にして比較例 5 のガスバリア性基板とした。即ち、比較例 5 のガスバリア性基板は、基材上に、酸化窒化珪素のガスバリア層を同じ条件で 2 層形成してなるガスバリア性基板である。

## 【0158】

## [比較例 6]

＜応力緩和層を成膜面と反対側に設けたガスバリア性基板の製造＞

前記実施例 6 のガスバリア性基板の製造において、平坦化層の形成を行わない以外は全て前記実施例 7 と同様にして比較例 6 のガスバリア性基板とした。即ち、比較例 6 で得られたガスバリア性基板の層構成は、ガスバリア層からなる応力緩和層／基材／ガスバリア層／ガスバリア層からなる。

## 【0159】

## [比較例 7]

＜ディスプレイ用基板＞

前記実施例 7 のガスバリア性基板の製造において、平坦化層の形成を行わない以外は全て前記実施例 8 と同様にして比較例 7 のガスバリア性基板とした。即ち

、比較例 7 で得られたディスプレイ用基板の層構成は、基材／ガスバリア層／ガスバリア層／透明電極層からなる。

#### 【0160】

##### [比較例 8]

＜基材／ガスバリア層／平坦化層からなるガスバリア性基板の製造＞

前記実施例 8 と同様にして、基材上にガスバリア層を形成した。

#### 【0161】

前記工程で得られたガスバリア層上に、スピンコーティング法にて、アミノアルキルジアルコキシシランを主剤としたコーティング剤を  $1.0\ \mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 2 分間、引き続き  $200^\circ\text{C}$  で 2 時間熱風乾燥し、平坦化層を形成した。

#### 【0162】

##### [比較例 9]

＜有機 EL 素子の製造＞

基材として、6 インチのガラスをマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100\ \text{nm}$  になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層を形成した。

#### 【0163】

成膜圧力： $2.5 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$

アルゴンガス流量： $20\ \text{sccm}$

窒素ガス流量： $3\ \text{sccm}$

周波数： $13.56\ \text{MHz}$

電力： $1.2\ \text{kW}$

前記工程で得られたガスバリア層が形成された基材をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100\ \text{nm}$  になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層が形成されてなるガスバリア性基板を得た。

#### 【0164】

成膜圧力:  $1.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $20 \text{ sccm}$

窒素ガス流量:  $9 \text{ sccm}$

周波数:  $13.56 \text{ MHz}$

電力:  $1.2 \text{ kW}$

成膜電流値:  $100 \text{ A}$

前記工程で得られたガスバリア性基板上に前記実施例 9 と同様にして透明電極層を形成することにより、ディスプレイ用基板を得た。

#### 【0165】

前記工程で得られたディスプレイ用基板上に、前記実施例 9 と同様にして透明電極層／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極の 6 層構成となる有機 EL 発光素子を形成し、さらに陰極を形成し、封止して、カラー有機 EL 素子を得た。

#### 【0166】

得られたカラー有機 EL 素子について 100 時間の連続駆動を行った後に、パネル内の単位面積あたりのダークスポット数を計測した。

#### 【0167】

[比較例 10]

<有機 EL 素子の製造>

透明支持基板を次のようにして調製した。即ち、6 インチのガラス上にスピンコーティング法にて（メタ）アクリル系樹脂フィルムを  $1.0 \mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 2 分間ホットプレート上で乾燥させ、その後  $1 \text{ J/cm}^2$  の露光量で紫外線（UV）を照射し、引き続き  $160^\circ\text{C}$  で 60 分間熱風乾燥することにより、透明支持基板とした。

#### 【0168】

前記工程で得られた透明支持基板をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100 \text{ nm}$  になるまで成膜を行うことにより、透明支持基板上にガスバリア層を形成した。

## 【0169】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $20 \text{ sccm}$

窒素ガス流量:  $9 \text{ sccm}$

周波数:  $13.56 \text{ MHz}$

電力:  $1.2 \text{ kW}$

前記工程で得られたガスバリア層が形成された基板をマグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内に配置した。ターゲットには窒化珪素を使用し、以下の成膜条件で、酸化窒化珪素の膜厚が  $100 \text{ nm}$  になるまで成膜を行うことにより、ガスバリア層が形成されたガスバリア性基板を得た。

## 【0170】

成膜圧力:  $2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $20 \text{ sccm}$

酸素ガス流量:  $3 \text{ sccm}$

周波数:  $13.56 \text{ MHz}$

電力:  $1.2 \text{ kW}$

前記工程で得られたガスバリア性基板をイオンプレーティング装置のチャンバー内に配置した。昇華材料にはインジウム錫酸化物 (ITO) を使用し、以下の成膜条件で、インジウム錫酸化物 (ITO) の膜厚が  $150 \text{ nm}$  になるまで成膜を行うことにより、透明電極層を形成して、ディスプレイ用基板を得た。

## 【0171】

成膜圧力:  $1.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

アルゴンガス流量:  $18 \text{ sccm}$

酸素ガス流量:  $28 \text{ sccm}$

成膜電流値:  $60 \text{ A}$

上記のようにして製造したディスプレイ用基板上に、透明電極層／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極の6層構成となる有機EL発光素子を次のようにして形成した。

## 【0172】

即ち、前記工程で得られたインジウム錫酸化物の透明電極層上に、レジスト剤「OF RP-800」（商品名、東京応化社製）を塗布した後、フォトリソグラフィ法にてパターンニングを行い、幅0.094mm、間隙0.016mm、および膜厚100nmのストライプパターンを形成してなる透明電極層を得た。

#### 【0173】

透明電極層を形成した基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層を、真空を破らずに順次全面成膜した。成膜に際して、真空槽内圧を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。正孔注入層として、銅フタロシアニン(CuPc)を膜厚が100nmとなるように積層した。正孔輸送層として、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル( $\alpha$ -NPD)を膜厚が20nmとなるように積層した。有機発光層として、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を膜厚が30nmとなるように積層した。電子注入層として、アルミニウムキレート(トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、Alq)を膜厚が20nmとなるように積層した。

#### 【0174】

次に、真空を破ることなしに、陽極(透明電極層)のストライプパターンと直交する幅0.30mm、間隔0.03mmのパターンが得られるマスクを用いて、厚さ200nmのMg/Ag(質量比10/1)層からなる陰極を形成した。こうして得られた有機EL発光素子をグローブボックス内乾燥窒素雰囲気下(酸素および水分濃度ともに10ppm以下)において、前記実施例7で作製したガスバリア性基板とUV硬化接着剤を用いて封止して、カラー有機EL素子を得た。

#### 【0175】

得られたカラー有機EL素子について100時間の連続駆動を行った後に、パネル内の単位面積あたりのダークスポット数を計測した。

#### 【0176】

[評価方法]

上記の実施例1～8及び、比較例1～9で作製した、ガスバリア性基板及び各



ディスプレイ用基板について、下記に示す評価項目について試験を行い、そのデータを測定した。

(1) 水蒸気透過率の測定

測定温度 37.8℃、湿度 100%Rh の条件下で、水蒸気透過率測定装置 (MOCON 社製、PERMATRAN-W 3/31 : 商品名) を用いて測定した。

(2) 酸素透過率の測定

測定温度 23℃、湿度 90%Rh の条件下で、酸素ガス透過率測定装置 (MOCON 社製、OX-TRAN 2/20 : 商品名) を用いて測定した。

(3) 表面粗さ (Ra) 及び最大高低差 (P-V) の測定

スキャン範囲 20μm、スキャン速度 90sec/frame の条件下で、(Nanopics : 商品名、セイコーインスツルメンツ社製) を用いて測定した。

(4) 抵抗値の測定

表面電気抵抗率測定装置 (ロレスタ AP : 商品名、三菱油化 (株) 製) の 4 探針法を用いて測定した。

(5) 線膨張係数の測定

理学電機 (株) 製 TMA8310 (商品名) を使用して 25~200℃での線膨張係数を測定した。

(6) 全光線透過率の測定

スガ試験株式会社製全光線透過率装置 (COLOUR S&M COMPUTER MODEL SM-C : 型番) を使用して全光線透過率を測定した。


【0177】

上記の評価結果 (測定結果) を下記の表に示す。

【0178】

【表 1】

	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> /day)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> /day)	表面粗さ(Ra) nm	最大高低差(P-V) nm	全光線透過率 %	シート抵抗値 Ω	ダークスポット
実施例 1	0.08	0.08	0.5	5	88	-	-
実施例 2	0.07	0.09	0.6	6	87	-	-
実施例 3	0.06	0.07	0.6	5	88	-	-
実施例 4	0.02	0.05	0.5	5	88	-	-
実施例 5	0.001	0.003	2	25	85	-	-
実施例 6	0.001	0.004	1.5	18	80	-	-
実施例 7	0.0005	0.002	1.9	22	80	-	-
実施例 8	0.005	0.007	1.1	10	80	10	-
実施例 9	-	-	-	-	-	-	0.45±0.2
実施例 10	-	-	-	-	-	-	0.61±0.3
比較例 1	1.0	1.4	6.5	70	85	-	-
比較例 2	0.8	0.9	7.8	80	88	-	-
比較例 3	0.9	0.6	6.1	70	88	-	-
比較例 4	0.5	0.5	6.1	72	85	-	-
比較例 5	0.4	0.5	8.2	100	75	-	-
比較例 6	0.04	0.3	8.3	95	75	-	-
比較例 7	0.2	0.2	10	110	80	35	-
比較例 8	1	0.8	6.3	72	80	-	-
比較例 9	-	-	-	-	-	-	3.1±0.3
比較例 10	-	-	-	-	-	-	3.4±0.2



【0179】

【発明の効果】

本発明によれば、ガスバリア層が上記平坦化層上の平坦化された表面に形成されることから、ガスバリア層を緻密で凹凸やピンホール等のない、ガスバリア性の高い層とすることができ、これにより、本発明のガスバリア性基板を、例えばディスプレイ用基板等に用いて、ダークスポット等のない高品質なディスプレイを形成することが可能となるのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のガスバリア性基板の一例を示す概略断面図である。

【図2】

本発明のガスバリア性基板の他の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 … 基材
- 2 … 平坦化層
- 3 … ガスバリア層

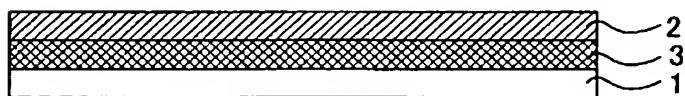
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ガスバリア性が高く、また上記ガスバリア層に凹凸やピンホール等のないガスバリア性基板を提供することを主目的とするものである。

【解決手段】 上記目的を達成するために、本発明は、基材と、前記基材上に形成された平坦化層と、前記平坦化層上に形成された蒸着膜からなるガスバリア層とを有することを特徴とするガスバリア性基板を提供する。

【選択図】 無し



特願 2 0 0 3 - 0 9 4 5 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 8 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社